

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060258

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C08L 75/04

C08G 18/83

C09D 11/10

C09J175/04

(21)Application number : 08-220967

(71)Applicant : SAKATA CORP

(22)Date of filing : 22.08.1996

(72)Inventor : MIYAMOTO YOSHITO
OKUNO SEIJI

(54) COLD-CURABLE WATER-BASED POLYURETHANE RESIN COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cold curable water-based polyurethane resin composition which is water-based, excellent in resistance to water and solvent, has a good adhesion to plastic surface or the like and is useful as a binder for a variety of coating agents such as adhesive, coating, printing ink and the like.

SOLUTION: A polyurethane resin prepared by reaction of an organic diisocyanate component, a macromolecular diol component containing ≥ 0.1 wt.% of a ketone resin bearing 2 hydroxyl groups, a chain extender and a reaction terminator is dissolved or dispersed in water in the presence of an emulsifier and/or a neutralizing agent to prepare a composition comprising a water based polyurethane resin and a hydrazine derivative bearing ≥ 2 hydrazine residues in which the content of the hydrazine is ≥ 0.05 equivalent per 1 equivalent of the carbonyl groups in the water based polyurethane resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Document 1

【添付書類】



刊行物 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60258

(43) 公開日 平成10年(1998)3月3日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C08L 75/04	NGB	C08L 75/04	NGB
C08G 18/83	NGV	C08G 18/83	NGV
C09D 11/10	PTU	C09D 11/10	PTU
C09J175/04	JFG	C09J175/04	JFG

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全9頁)

(21) 出願番号	特願平8-220967	(71) 出願人	000105947 サカティンクス株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号
(22) 出願日	平成8年(1996)8月22日	(72) 発明者	宮本 賢人 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカティンクス株式会社内
		(72) 発明者	奥野 誠二 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカティンクス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)

(54) 【発明の名称】 常溫硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 水性タイプであって、耐水性、耐溶剤性に優れ、プラスチック表面と良好な接着性を有する、接着剤、塗料、印刷インキなどの各種コーティング剤のバインダーとして有用な常溫硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 有機ジイソシアネート成分、高分子ジオール化合物として2個の水酸基を有するケトン樹脂を0.1重量%以上含有する高分子ジオール成分、鎖伸長剤、および反応停止剤を反応させて得られポリウレタン樹脂を、乳化剤及び/または中和剤の存在下で、水中に溶解または分散させてなる水性ポリウレタン樹脂と分子内に2個以上のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体とから成り、その含有比率として、水性ポリウレタン樹脂中のカルボニル基1当量に対して、ヒドラジン残基が0.05当量以上にした常溫硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物に関するものである。

(2)

特開平10-60258

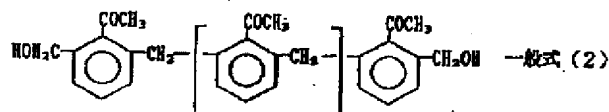
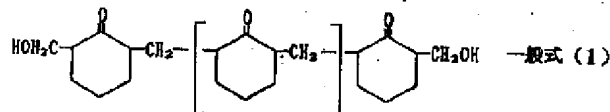
【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ジイソシアネート成分、高分子ジオール化合物として水酸基を2個有するケトン樹脂を0.1重量%以上含有する高分子ジオール成分、鎖伸長剤、および反応停止剤を反応させて得られポリウレタン樹脂を、乳化剤及び/または中和剤の存在下で、水中に溶解または分散させてなる水性ポリウレタン樹脂と分子内に2個以上のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体と

から成り、その含有比率として、水性ポリウレタン樹脂中のカルボニル基1当量に対して、ヒドラジン残基が0.05当量以上となる事を特徴とする常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】 前記ケトン樹脂として下記の一般式

(1) または (2) で表される構造を有するケトン樹脂を用いてなる請求項1記載の常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物。



ここで、mおよびnはそれぞれ0～30の整数を表す。

【請求項3】 高分子ジオール成分または鎖伸長剤の少なくともどちらか一方にイオン性基またはイオン性基に変換できる基を有する化合物を用いて得られ、そのイオン性基またはイオン性基に変換できる基の濃度が0.08～1.8ミリモル/gの範囲にあるポリウレタン樹脂を、中和剤及び必要に応じて乳化剤の存在下で、水中に溶解または分散させてなる請求項1または請求項2記載の常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物を含有してなる水性ラミネート用接着剤組成物。

【請求項5】 顔料及び請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物を含有してなる水性印刷インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物に関し、より詳しくは耐水性、耐溶剤性に優れ、接着剤、塗料、印刷インキなどの各種コーティング剤のバインダーとして有用な常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、包装容器の多様化、合成樹脂製品の高機能化に伴い、装飾あるいは表面保護のために用いられる印刷インキや各種コーティング剤は、高度な性能が要求されるようになってきている。とりわけ、塗料や印刷インキの分野においては、従来にもまして、優れた塗工・印刷適性、良好な接着性、光沢および発色性等を備えている事が必要である。これらの性能を満足するため

に、各種被着体と良好な接着性を有し、溶解性にも優れたポリウレタン樹脂をバインダーとした、有機溶剤タイプのコーティング剤が利用されている。一方、最近では環境問題、省資源、労働安全性および食品衛生等の見地から、水性タイプのコーティング剤の要望が強くなってきているが、水性コーティング剤は、一般に金属やプラスチックに対する接着性が低い上に、耐水性が不良になるという問題がある。

【0003】そこで、この問題を解決するために、例えば、カルボキシル基とエポキシ基の反応を利用する方法、カルボニル基含有アクリル樹脂とヒドラジン化合物の反応を利用する方法、また、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物等を硬化剤として使用する方法が開示されているが、硬化に長い時間や加熱を要したり、二液系にした時にゲル化したり、毒性がある等の新たな問題が発生することになる。本出願人も分子内にヒドラジン残基を有する水性ポリウレタン樹脂を使用することにより、ゲル化あるいは毒性を問題としない水性樹脂バインダー系を、特開平8-206972号公報で提案している。しかしながら、この系から得られる水性樹脂はカルボニル基を有するプラスチック表面とは良好な接着性を示すが、樹脂の分子間での凝集力を向上させるまでにはならず、強靱性の要求される用途では十分な適性が得られなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本願発明の目的は、水性タイプでありながら、耐水性、耐溶剤性に優れ、プラスチック表面と良好な接着性を有する、接着剤、塗料、印刷インキなどの各種コーティング剤のバインダーとして有用な常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組

(3)

特開平10-60258

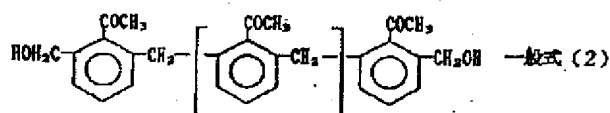
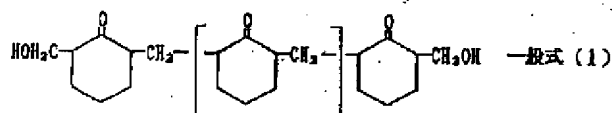
成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明によれば、請求項1に記載の常温硬化性水性ポリウレタン組成物によって解決される。即ち、有機ジイソシアネート成分、高分子ジオール化合物として水酸基を2個有するケトン樹脂を0.1重量%以上含有する高分子ジオール成分、鎖伸長剤、および反応停止剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂を、乳化剤及び/または中和剤の存在下で、水中に溶解または分散させてなる水性ポリウレタン樹脂と分子内に2個以上のヒドラジン残基を有する

ヒドラジン誘導体とから成り、その含有比率として、水性ポリウレタン樹脂中のカルボニル基1当量に対して、ヒドラジン残基が0.05当量以上となる事の特徴とする常温硬化性水性ポリウレタン組成物に関するものである。

【0006】また、本発明はその良好な実施態様として請求項2には、前記ケトン樹脂として下記一般式(1)または(2)で表される構造を有するケトン樹脂を用いるものである。



ここで、mおよびnはそれぞれ0~30の整数を表す。

【0007】さらに、高分子ジオール成分または鎖伸長剤の少なくともどちらか一方に、イオン性基またはイオン性基に変換できる基を有する化合物を用いて得られ、そのイオン性基またはイオン性基に変換できる基の濃度が0.08~1.8ミリモル/gの範囲にあるポリウレタン樹脂を、中和剤及び必要に応じて乳化剤の存在下で、水中に溶解または分散させてなる前記常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物に関するものである。(請求項3)。また、前記常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物を含有してなる水性ラミネート用接着剤組成物(請求項4)、およびさらに顔料を含有してなる水性印刷インキ組成物(請求項5)に関するものである。

【0008】以下に本発明をより詳しく説明する。まず、本発明のポリウレタン樹脂で使用される、有機ジイソシアネート成分、高分子ジオール成分、鎖伸長剤、および反応停止剤について説明する。本発明で使用される有機ジイソシアネート成分としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジクロロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、キシリレ

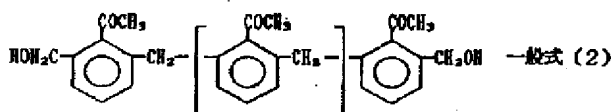
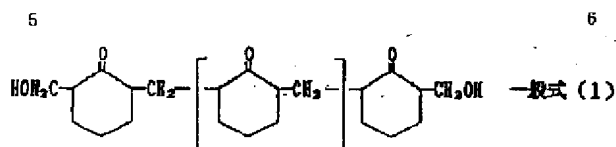
ンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族脂肪族ジイソシアネート化合物、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物を挙げる事ができる。その中でも、各種フィルムに対する接着性や水性印刷インキの再溶解性を良好にするという点から、脂環族または芳香族脂肪族ジイソシアネート化合物が好ましい。

【0009】次に、高分子ジオール成分としては、分子内に水酸基を2個有するケトン樹脂を必須成分とするものであり、ポリウレタンを合成するために公知の他の高分子ポリオール成分も併用することができる。ここで、分子内に水酸基を2個有するケトン樹脂としては、例えば、各種ケトン化合物とホルムアルデヒドとをアルカリ性触媒の存在下に反応させて得られる樹脂を挙げることができる。前記ケトン化合物としては、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を挙げることができる。

【0010】その中でも、特にシクロヘキサノン、アセトフェノンをホルムアルデヒドと反応させて得られる下記の一般式(1)または(2)で表されるケトン樹脂が好適に使用できる。

(4)

特開平10-60258



ここで、mおよびnはそれぞれ0～30の整数を表す。

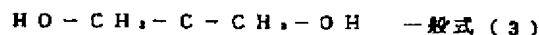
【0011】これら分子内に水酸基を2個有するケトン樹脂の使用量は、全高分子ポリオール化合物成分に対して、0.1重量%以上であり、もちろん100重量%の使用量であっても良い。当該ケトン樹脂の含有量が前記範囲より少なくなると、本発明の効果が得られないものである。また、ポリウレタン樹脂の水溶性のために、分子内にイオン性基またはイオン性基に変換できる基、一般的には遊離のカルボキシル基または三級アミノ基を含有する高分子ジオール化合物を使用することができる。ここで、遊離のカルボキシル基を有する高分子ジオール化合物としては、前記高分子ジオール成分と無水ピロメリット酸などの四塩基酸無水物を反応させるか、あるいは、ジメチロールプロピオン酸等を開始剤として、ラクトン類を開環重合して得られる高分子ジオール化合物を使用する事ができる。また、三級アミノ基を有する高分子ジオール化合物としては、N-メチルジエタノールアミン等のアミノ基含有ジオール化合物を開始剤として、アルキレンオキシド類、ラクトン類を開環重合して得られる高分子ジオール化合物を使用する事ができる。

【0012】さらに併用可能な他の高分子ジオール化合物としては、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等の直鎖状グリコール類、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール等の分岐グリコール類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のエーテル系ジオール類等の低分子量ジ

オール成分と、アジピン酸、フタル酸などの二塩基酸成分との重縮合、あるいは、ラクトン類などの環状エステル化合物の開環反応によって得られるポリエステルジオール類、また、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等を重合もしくは共重合して得られるポリエーテルジオール類、更には、アルキレンカーボネート、ジアリルカーボネート、ジアルキルカーボネート等のカーボネート成分あるいはホスゲンと、前記低分子量ジオール成分とを反応させて得られるポリカーボネートジオール類、ポリブタジエングリコール類等が挙げられる。

【0013】これらの高分子ジオール成分の分子量としては、500ないし4000のものが好適に使用できる。なお、本発明のポリウレタン樹脂を印刷インキのバインダー等として使用する場合は、プラスチックフィルムとの接着性、ラミネート適性等の面から、ポリエステルジオール類、ポリカーボネートジオール類が好適に使用できる。さらに、ボイル・レトルト用途に用いられる場合は、ポリエステルジオール類が好適に使用できる。次に、ウレタンプレポリマーの鎖伸長に用いる鎖伸長剤について説明する。まず、ポリウレタン樹脂の水溶性のために、分子内にイオン性基またはイオン性基に変換できる基、一般的には遊離のカルボキシル基または三級アミノ基を含有する鎖伸長剤を使用することができる。

【0014】ここで、遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤としては、下記の一般式(3)で示される化合物、



(式中のR₁は、水素原子、あるいは1～8個の炭素を有する直鎖状または側鎖を有するアルキル基を表す)。

あるいはコハク酸、アジピン酸等と低級ポリオールとを反応させて得られる脂肪酸カルボン酸含有ポリオール

(5)

特開平10-60258

7

類、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸またはその無水物と低級ポリオールとを反応させて得られる芳香族カルボン酸含有ポリオール類を挙げる事ができる。

【0015】さらに、他の使用可能な鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、ヒドラジン、エチレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、アミノエチルエタノールアミン等の脂肪族ジアミン類を単独またはそれに、グリセリン、1, 2, 3-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール類、1, 3, 5-シクロヘキサントリオール等の脂環族ポリオール類、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン類を挙げる事ができる。

【0016】次に、反応停止剤について説明する。本発明で使用可能な反応停止剤としては、 n -プロピルアミン、 n -ブチルアミン等の N 、 N -ジ- n -ブチルアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン、メタノール、エタノール等のモノアルコールを挙げる事ができる。

【0017】以上の有機ジイソシアネート成分、高分子ジオール成分、鎖伸長剤、および反応停止剤を用いて、ポリウレタン樹脂を製造する方法を説明する。まず、有機ジイソシアネート成分と高分子ジオール成分を(1. 3~3. 0):1、より好ましくは、(1. 5~2. 0):1のモル比率で混合した後、両者の反応性に応じて、溶媒や触媒の使用の要否や種類、反応温度等を決定し、既知の方法で反応させて、ウレタンプレポリマーを合成する。次いで、鎖伸長剤、および必要に応じて溶媒、触媒等を添加して反応させ、さらに反応停止剤を反応させて製造を完了する。

【0018】なお、鎖伸長剤と反応停止剤を同一の化合物として、過剰に使用して反応停止する方法、および、鎖伸長剤と反応停止剤を同時に添加する方法でも差し支えない。このウレタンプレポリマーを予め合成する方法から得られるポリウレタン樹脂は、各々の分子がほぼ均一な構造を有する他、分子量のばらつきが少なく、インキのバインダー樹脂や接着剤などに好適に使用される。

さらに、有機ジイソシアネート成分、高分子ジオール成分、鎖伸長剤、および反応停止剤、触媒、溶剤を一括して仕込み、ポリウレタン樹脂を製造する事もできるが、均一な分子構造と分子量を有するポリウレタン樹脂を得る事が困難となるため、用途が限定されることとなる。

【0019】以上の材料と製造方法により得られたポリウレタン樹脂の数平均分子量は、2, 000~200, 000、好ましくは10, 000~100, 000である。数平均分子量が2, 000未満では、樹脂皮膜は弾性に乏しく、脆弱なものとなり、数平均分子量が200, 000を超えると、後記のアルカリまたは酸水溶液に溶解させた水性ポリウレタン樹脂溶液では粘度が高くなり、また、アルカリまたは酸水溶液あるいは乳化剤の

8

存在下の水中に分散させた水性ポリウレタン樹脂分散液では分散性が低下する。

【0020】次に本発明のポリウレタン樹脂を水性化する方法について説明する。第一に、乳化剤の存在下で水中にポリウレタン樹脂を分散させる方法としては、有機ジイソシアネート成分と高分子ジオール成分を反応させて得られたウレタンプレポリマーを、乳化剤の存在下で水中に分散させた後、鎖伸長剤で鎖伸長し、反応停止剤で反応停止する方法と、該ウレタンプレポリマーをアセトン、酢酸メチルなどの水混和性溶剤に溶解させて、鎖伸長剤で鎖伸長し、反応停止剤で反応停止した後、乳化剤を含有した水と混合し、溶剤を留去する方法がある。

【0021】この方法で使用する乳化剤としては、例えば高級アルコール硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類などの陰イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ソルビタン誘導体等の非イオン系界面活性剤を挙げる事ができ、単独または混合して使用できる。なお、この方法によれば、ポリウレタン樹脂の分子内に遊離のカルボキシル基または三級アミノ基を有する、有しないにかかわらず、ポリウレタン樹脂を水中に分散させることができる。

【0022】また、第二にポリウレタン樹脂を、アルカリ水溶液中に溶解または分散させる方法としては、遊離のカルボキシル基を有する高分子量ジオール成分または鎖伸長剤を用いる方法が利用できる。一方、水溶液として用いるアルカリ化合物としては、アンモニア、有機アミン、アルカリ金属水酸化物等を挙げる事ができ、具体的には、有機アミンとして、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等のアルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。その中でも、乾燥性を向上させるために、常温あるいはわずかの加温で容易に揮発するものが望ましい。

【0023】さらに、第三にポリウレタン樹脂を酸水溶液に溶解または分散させる方法としては、三級アミノ基を有する高分子量ジオール成分および/または鎖伸長剤を用いる方法が利用できる。一方、水溶液として用いる酸としては、塩酸、硝酸、酢酸等の無機および有機酸を挙げる事ができる。ここで水性化のために必要なイオン性基またはイオン性基に変換できる基の濃度は0. 08~1. 8ミリモル/gの範囲が好適である。イオン性基またはイオン性基に変換できる基は、その濃度が低い場合には、得られるポリウレタン樹脂が中和のみにより、水系で安定な自己乳化状態を維持するのが困難となり、また高い場合には、得られる樹脂皮膜が硬くなり過ぎて、良好な皮膜物性を得られなくなるため、用途と必要

50

(5)

特開平10-60258

10

性能に応じて含有量を調節して使用する。

【0024】次に、本発明で使用するヒドラジン誘導体は、分子中に2個以上のヒドラジン残基を有する化合物であり、下記の一般式(4)で示される、アルキレンジヒドラジン、あるいは、飽和脂肪族二塩基酸、不飽和二塩基酸のジヒドラジド化合物等も使用できる。

$H_2N-NH-X-NH-NH_2$ 一般式(4)

式中、Xは1〜8個の炭素を有するアルキレン基、あるいは1〜10個の炭素を有する飽和または不飽和二塩基酸の残基を表す。

【0025】アルキレンジヒドラジンとして、具体的にはメチレンジヒドラジン、エチレンジヒドラジン、プロピレンジヒドラジン、ブチレンジヒドラジン等を挙げる事ができる。また、飽和脂肪族二塩基酸のジヒドラジド化合物として、具体的にはシュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等を挙げる事ができ、更に不飽和二塩基酸のジヒドラジド化合物として、具体的にはフタル酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等を挙げる事ができる。

【0026】なお、本発明の常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物中のヒドラジン誘導体の含有量は、水性ポリウレタン樹脂のカルボニル基1当量に対して、ヒドラジン残基が0.05当量以上となる量であれば、本発明の目的とする性能を十分に有することができるものである。さらにヒドラジン残基の量が1当量を超えると、ポリウレタン樹脂との架橋と共に基材として用いられるプラスチックフィルムとの架橋成分も多くなり、接着性などに好結果が得られる。なお、ポリウレタン樹脂の分子内に親水性部分を多く有するなどにより、耐水性面で不利が生じる場合は、未反応のヒドラジン誘導体の影響を考慮して、ヒドラジン残基を5等量以下、好ましくは3当量以下とするヒドラジン誘導体含有量とされる。

【0027】次に本発明の常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物の用途について説明する。まず、本発明の常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物は、そのまま接着剤として利用できるほか、顔料等を分散させて塗料や水性印刷インキ組成物として使用する事ができる。ここで、顔料としては、一般に印刷インキ、塗料などで使用されている無機顔料、有機顔料および体質顔料が使用できる。なお、顔料の使用量としては、インキ組成物に対して5〜60重量%の範囲が適量である。

【0028】なお、本発明で特定する水性ポリウレタン樹脂としては、塗料や印刷インキの顔料分散性を良好にするという観点から、酸またはアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有している事がより好ましい。ここで水性ポリウレタン樹脂の使用量は、樹脂固形分として、塗料やインキ組成物中、5〜30重量%の範囲が適量である。更に、系の接着性や耐水性などを向上させるために、架橋

剤としてエポキシ樹脂を含有させて、より強靱な樹脂皮膜を得る事ができる。ここで、使用可能なエポキシ樹脂としては、水中に分散可能であれば特に制限はないが、ビスフェノールーエピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシオレフィン樹脂、ポリオールーグリシジル型エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、シランエポキシ樹脂などを挙げる事ができる。

【0029】なお、これらのエポキシ樹脂のうち、水系で自己乳化しないものについては、乳化剤を用いて水中に強制乳化させたものを添加する事ができる。また、エポキシ樹脂との反応性の面から、本発明で特定するポリウレタン樹脂としては、芳香環に直接結合した遊離のカルボキシル基を分子内に有するポリウレタン樹脂がより好適に使用できる。ここで、本発明で特定する水性ポリウレタン樹脂とエポキシ樹脂との重量混合比率は、99:1〜50:50、好ましくは95:5〜60:40である。更に、他性能の向上を目的として、他の各種水性樹脂、例えばセルロース樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンーマレイン酸系樹脂、エチレンーアクリル酸系樹脂等を添加する事もできる。

【0030】その他、必要に応じて、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メトキシプロパノール等の低級アルコールまたは低級アルコキシプロパノール等の水混和性溶剤、および、耐ブロッキング剤、消泡剤、エポキシ樹脂以外の架橋剤、静電気防止剤等の各種添加剤を含有させる事も任意である。以上の構成から得られる塗料、水性印刷インキおよび接着剤は、既知の塗工機、印刷機を使用して、また、スプレーや刷毛塗りなどにより塗工・印刷が可能である。以下、実施例で具体的に説明するが、本願発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例などにおける部、及び%は特に限定のない限り、重量部及び重量%を表す。

【0031】ケトン樹脂製造例1

攪拌機、冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、シクロヘキサノン98部および40%ホルムアルデヒド水溶液135部を仕込み、窒素ガスを導入しながら55〜60℃にて攪拌混合した後、10%水酸化ナトリウム水溶液22部を徐々に滴下して、75〜80℃にて2時間反応させた。該反応物を20%酢酸水溶液で中和した後、樹脂分をキシレンに溶解して水と分離した。次いで、減圧乾燥にてキシレンを留去し、水酸基価270のケトン樹脂1を得た。

ケトン樹脂製造例2〜5

下記の表1の配合に従って、40%ホルムアルデヒド水溶液の配合量およびシクロヘキサノンをアセトフェノンに変えた以外は製造例1と同じ操作でそれぞれケトン樹脂2〜5を得た。

【0032】

【表1】

11

(7)

特開平10-60258

12

表1

樹脂No.	ケトン樹脂製造例 (部)				
	1	2	3	4	5
シクロヘキサノン	98	98	98	98	—
アセトフェノン	—	—	—	—	120
40%メタノール水溶液	106	104	86.8	88.6	118
水酸基価	270	250	60	15	270

【0033】水性ポリウレタン樹脂製造例1

攪拌機、冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、高分子ジオール成分として平均分子量1000のポリ(ブチレンアジペート)ジオール300部、ケトン樹脂1を6部、およびイソシアネート成分としてイソホロンジイソシアネート139.6部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100～105℃で6時間反応させ、次に鎖伸長剤としてジメチロールプロピオン酸21.1部を加えて100～105℃で5時間反応させた。冷却後、イソプロピルアルコール338部、水788部、中和剤としてトリエチルアミン16.0部を加えて均一に攪拌した後、鎖伸長剤としてアミノエチルエタノールアミン13.1部および反応停止剤としてローブチルアミン4.7部を加え、30℃で1時間攪拌し、水性ポリウレタン樹脂No. 1を得た。

水性ポリウレタン樹脂製造例2～6、8～10

ポリウレタン樹脂の各材料を表2の配合に変えた以外は、水性ポリウレタン樹脂製造例1と同じ操作で、水性ポリウレタン樹脂No. 2～6、8～10を得た。

20 【0034】ポリウレタン樹脂製造例7

乳化機、冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、平均分子量2000のポリプロピレングリコール300部、ケトン樹脂1を6部およびイソホロンジイソシアネート73.0部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100～105℃で6時間反応させた。冷却後、アセトン200部を加えて溶解した後、ポリエチレンオキシドオクチルフェニルエーテル(分子量600)20.0部と水566部の混合溶液を加え、反応物を分散させた。イソプロピルアルコール338部、アミノエチルエタノールアミン13.7部の混合液を加え、30℃で10分間攪拌し、さらにn-ブチルアミン4.8部を加え、さらに30℃で1時間攪拌し、アセトンを留去して水性ポリウレタン樹脂No. 7を得た。ポリウレタン樹脂製造例1～10におけるイオン性基は、カルボキシル基である。

【0035】

【表2】

(8)

特開平10-60258

13

14

表2

水性ポリウレタン樹脂No.		水性ポリウレタン樹脂反応材料組成(部)									
ジオール成分	ケトン樹脂 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	質量	1	2	3	4	5	1	1	1	—	1
	質量	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	3.0	—	1.0
	質量	300	300	300	300	300	300	—	300	300	300
イソシアート成分	IPDI	159.6	139.1	133.2	133.1	139.6	39.6	73.0	136.2	133.8	133.8
	IPDI	—	—	—	—	—	—	20.0	—	—	—
	DMPA	21.1	21.1	20.1	20.1	21.1	10.5	—	20.7	20.1	20.1
	ABBA	13.1	13.1	12.5	12.5	13.1	—	13.7	12.7	12.5	12.5
反応停止剤	75/15/75/15/75	—	—	—	—	—	14.1	—	—	—	—
	n-ブチルアミン	4.7	4.7	4.4	4.4	4.7	10.1	4.8	4.5	4.4	4.4
中和剤	TEA	16.0	16.0	15.2	15.2	16.0	—	—	15.6	15.2	15.2
	NaOH	—	—	—	—	—	7.6	—	—	—	—
有機溶剤	IPA	338	338	329	329	338	245	231	325	314	314
	水	778	778	767	767	778	607	660	755	733	733
イオン性基濃度(meq/g)		0.33	0.33	0.31	0.31	0.33	0.49	—	0.32	0.32	0.32

PBA-1000: ポリブチレンアジペートジオール (Mn1000) PG-2000: ポリプロピレングリコール (Mn2000)

IPDI: イソホロンジイソシアネート

BDOPE: エチレンオキッドオクタチルフェルエーテル

DMPA: ジメチロールプロピオン酸

EBA: アミノエチルエタノールアミン

TEA: トリエチルアミン

IPA: イソプロパノール

【0036】実施例1～11および比較例1～3の製造および評価

下記の表3の配合の通り、水性ポリウレタン樹脂とヒドラジン誘導体を攪拌混合して得られた実施例1～11および比較例1～3の水性ポリウレタン樹脂組成物を120線/inchハンドブルーファースで2軸延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績(株)、P-2161、30μm)に塗布、乾燥後、耐溶剤性、耐水性試験を行い、その評価を表3に示した。

【0037】試験方法

耐溶剤性

メチルエチルケトンをしみ込ませた綿棒で塗工面を擦り、塗工面が溶剤に溶解されるまで擦った回数(ラビン

グ回数)から、耐溶剤性を評価した。

A: ラビング回数が7回でも、塗工面が溶解されない

B: ラビング回数が3～7回で塗工面が溶解される

C: ラビング回数が1～2回で塗工面が溶解される

【0038】耐水性

半振型耐摩試験機を用いて、アーム部に水をしみ込ませたさらし布を装着し、200gの荷重で100回摩擦したときの、塗工面の状態から耐水性を評価した。

A: 塗工面に変化が見られない

B: 塗工面に筋状の傷が見られる

C: 塗工面全体に渡って皮膜の剥離が見られる

【0039】

【表3】

30

(9) 1

15

特開平10-60258

15

表3

	実 施 例											比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
水性ポリウレタン樹脂 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	—	10	1
含有量 (部)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
アジピン酸ジヒドラジド (部)	2.6	2.5	2.9	2.9	2.2	3.4	2.9	1.3	0.2	5.1	7.7	—	0.9	0.05
試験結果	耐溶剤性											耐水性		
	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	C	C	C

【0040】

【発明の効果】水性印刷インキ組成物のプラスチックに対する接着性が高くなると、皮膚がフィルムより剥がれ難くなる。他方、その接着性が低くなると、皮膚がフィルムより剥がれ易くなり、特に水分を含んだ系でこの傾向は顕著に現れる。さらに常温硬化性の良好な樹脂を用いると、特に加熱などの熱処理を行わなくとも、分子間

20 の架橋によって皮膚凝集力が飛躍的に向上し、耐水性と共に耐溶剤性も良好となる。本願発明のポリウレタン樹脂組成物は、実施例で具体的に示したように、水性タイプでありながら、耐水性、耐溶剤性に優れ、従って、高い常温硬化性を有することが裏付けされた、プラスチック表面との接着性も良好な常温硬化性水性ポリウレタン樹脂組成物である。

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

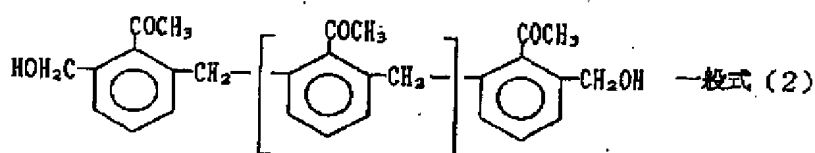
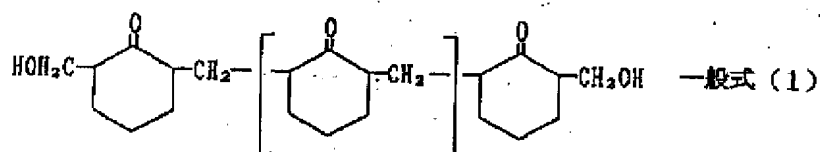
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An organic diisocyanate component, the giant-molecule diol component which contains the ketone resin which has two hydroxyl groups as a giant-molecule diol compound 0.1% of the weight or more, A chain expanding agent and a reaction halt agent are made to react, and it is obtained. Polyurethane resin under existence of an emulsifier and/or a neutralizer It consists of the aqueosity polyurethane resin which it makes it dissolve or come to distribute underwater, and the hydrazine derivative which has two or more hydrazine residue in intramolecular. As the content ratio The room-temperature-setting nature aqueosity polyurethane resin constituent characterized by hydrazine residue becoming 0.05Eq or more to 1Eq of carbonyl groups in aqueosity polyurethane resin.

[Claim 2] The room-temperature-setting nature aqueosity polyurethane resin constituent according to claim 1 which comes to use the ketone resin which has the structure expressed with the following general formula (1) or (2) as said ketone resin.



Here, m and n express the integer of 0-30, respectively.

[Claim 3] The room-temperature-setting nature aqueosity polyurethane resin constituent according to claim 1 or 2 which a neutralizer and the need are accepted [constituent] and makes it dissolve or come to distribute underwater the polyurethane resin which has the concentration of the radical which it is obtained by either using the compound which has the radical of a giant-molecule diol component or a chain expanding agent convertible into an ionicity radical or an ionicity radical at least, and can be changed into the ionicity radical or an ionicity radical in the range of 0.08 - 1.8 millimol / g under existence of an emulsifier.

[Claim 4] The adhesives constituent for an aqueosity lamination which comes to contain the room-temperature-setting nature aqueosity polyurethane resin constituent of a publication in any 1 term of claim 1 to claim 3.

[Claim 5] The aqueosity printing ink constituent which comes to contain a pigment and a room-temperature-setting nature aqueosity polyurethane resin constituent given in any 1 term of claim 1 to claim 3.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a room-temperature-setting nature aquosity polyurethane resin constituent, in more detail, this invention is excellent in a water resisting property and solvent resistance, and relates to a room-temperature-setting nature aquosity polyurethane resin constituent useful as a binder of various coating agents, such as adhesives, a coating, and printing ink.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the engine performance with advanced printing ink and various coating agents which are used for an ornament or a surface protection is required with diversification of a container and advanced features of a synthetic-resin product. especially -- the field of a coating or printing ink -- setting -- the former -- furthermore, it is required to have outstanding coating and printability, a good adhesive property, gloss, color enhancement, etc. In order to satisfy these engine performance, it has various adherends and a good adhesive property, and the coating agent of the organic solvent type which used polyurethane resin excellent also in solubility as the binder is used. On the other hand, although want of the aquosity type coating agent to standpoints, such as an environmental problem, saving resources, labor safety, and food sanitation hygiene, is strong recently, an aquosity coating agent has the problem that a water resisting property becomes a defect, in the top where the adhesive property over a metal or plastics is generally low.

[0003] Then, although the approach of using the approach of using the reaction of a carboxyl group and an epoxy group in order to solve this problem, the method of using the reaction of carbonyl group content acrylic resin and a hydrazine compound and an aziridine compound, an oxazoline compound, etc. as a curing agent is indicated, hardening takes long time amount and long heating, or when it is made a 2 liquid system, it will gel, or new problems, such as being toxic, will occur. By using the aquosity polyurethane resin which has hydrazine residue for intramolecular, these people have also proposed the aquosity resin binder system which does not make gelation or toxicity a problem by JP,6-206972,A. However, although the aquosity resin obtained from this system showed the adhesive property with the good plastics front face which has a carbonyl group, it did not result, by the time it raised the cohesive force between the molecules of resin, and fitness sufficient for the application as which toughness is required was not acquired.

[0004]

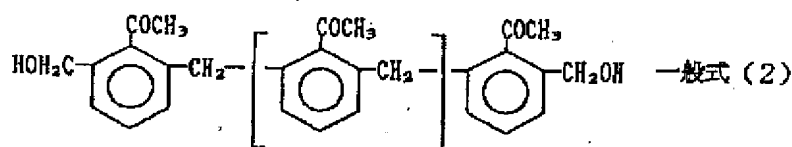
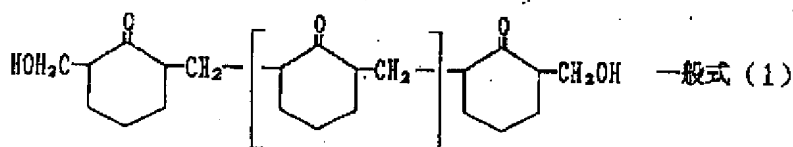
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the object of the invention in this application is offering the room-temperature-setting nature aquosity polyurethane resin constituent useful as a binder of various coating agents, such as adhesives, a coating, and printing ink, which is excellent in a water resisting property and solvent resistance, and has a plastics front face and a good adhesive property, though it is an aquosity type.

[0005]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, this technical problem is solved with a room-temperature-setting nature aquosity polyurethane constituent according to claim 1. Namely, an organic diisocyanate component, the giant-molecule diol component which contains the ketone

resin which has two hydroxyl groups as a giant-molecule diol compound 0.1% of the weight or more, The polyurethane resin which a chain expanding agent and a reaction halt agent are made to react, and is obtained under existence of an emulsifier and/or a neutralizer It consists of the aqueosity polyurethane resin which it makes it dissolve or come to distribute underwater, and the hydrazine derivative which has two or more hydrazine residue in intramolecular. As the content ratio It is related with the room-temperature-setting nature aqueosity polyurethane constituent characterized by hydrazine residue becoming 0.05Eq or more to 1Eq of carbonyl groups in aqueosity polyurethane resin.

[0006] Moreover, this invention relates to said room-temperature-setting nature aqueosity polyurethane resin constituent which comes to use for claim 2 the ketone resin which has the structure expressed with the following general formula (1) or (2) as said ketone resin as the good embodiment.



Here, m and n express the integer of 0-30, respectively.

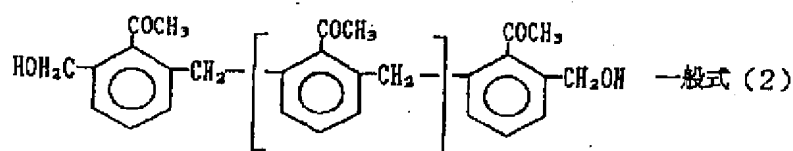
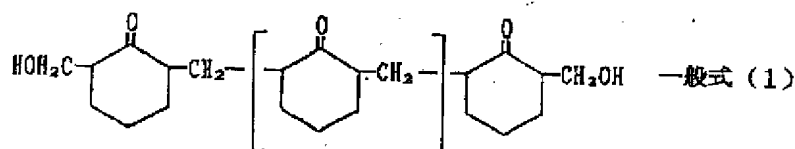
[0007] Furthermore, the concentration of the radical which it is obtained using the compound which has the radical of a giant molecule diol component or a chain expanding agent convertible into an ionicity radical or an ionicity radical at either, and can be changed into the ionicity radical or an ionicity radical is related with said room temperature setting nature aqueosity polyurethane resin constituent which a neutralizer and the need are accepted [constituent] and makes it dissolve or come to distribute the polyurethane resin in the range of 0.08 - 1.8 millimol / g underwater under existence of an emulsifier at least. (Claim 3) . Moreover, it is related with the adhesives constituent for an aqueosity lamination (claim 4) which comes to contain said room-temperature-setting nature aqueosity polyurethane resin constituent, and the aqueosity printing ink constituent (claim 5) which comes to contain a pigment further.

[0008] This invention is explained in more detail below. First, the organic diisocyanate component used with the polyurethane resin of this invention, a giant-molecule diol component, a chain expanding agent, and a reaction halt agent are explained. As an organic diisocyanate component used by this invention Aliphatic series diisocyanate compounds, such as hexamethylene di-isocyanate, 2 and 2, and 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, Alicycle group diisocyanate compounds, such as isophorone diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, 4, and 4-cyclo hexylmethane diisocyanate, Aromatic series diisocyanate compounds, such as aroma aliphatic series diisocyanate compounds, such as xylylene diisocyanate and tetramethyl xylylene diisocyanate, toluylene di-isocyanate, and diphenylmethane diisocyanate, can be mentioned. Also in it, the alicycle group from the point of making good the adhesive property and the remelting nature of aqueosity printing ink to various films, or an aroma aliphatic series diisocyanate compound is desirable.

[0009] Next, as a giant-molecule diol component, the ketone resin which has two hydroxyl groups in intramolecular is used as an indispensable component, and in order to compound polyurethane, other well-known giant-molecule polyol components can be used together. Here, the resin which various ketone compounds and formaldehyde are made to react to the bottom of existence of an alkaline catalyst, and is obtained as ketone resin which has two hydroxyl groups in intramolecular,

for example can be mentioned. As said ketone compound, a cyclohexanone, methylcyclohexanone, an acetophenone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc. can be mentioned.

[0010] The ketone resin expressed with the general formula (1) of the following which especially a cyclohexanone and an acetophenone are made to react with formaldehyde, and is obtained also in it, or (2) can use it suitably.



Here, m and n express the integer of 0-30, respectively.

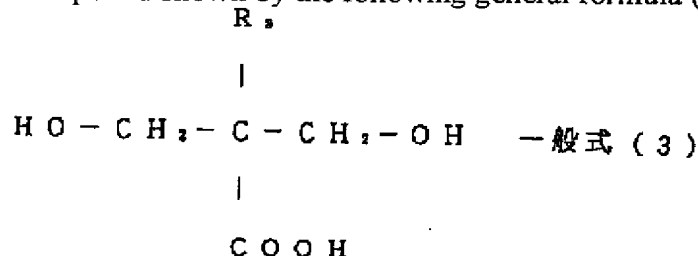
[0011] The amount of the ketone resin used which has two hydroxyl groups in these intramoleculars may be 0.1 % of the weight or more to an overall-height molecule polyol compound component, and, of course, may be the amount of 100 % of the weight used. If the content of the ketone resin concerned becomes less than said range, the effectiveness of the invention in this application will not be acquired. Moreover, a radical convertible into an ionicity radical or an ionicity radical and the giant-molecule diol compound which generally contains the carboxyl group or the third class amino group of isolation can be used for intramolecular for aquosity-izing of polyurethane resin. Here, the giant-molecule diol compound obtained by making tetrabasic acid anhydrides, such as said giant-molecule diol component, pyromellitic dianhydride, etc., react, or carrying out ring opening polymerization of the lactone by making dimethylol propionic acid etc. into an initiator as a giant-molecule diol compound which has the carboxyl group of isolation can be used. Moreover, the giant-molecule diol compound obtained by carrying out ring opening polymerization of alkylene oxide and the lactone by making amino-group content diol compounds, such as N-methyldiethanolamine, into an initiator as a giant-molecule diol compound which has the third class amino group can be used.

[0012] As other giant-molecule diol compounds which can further be used together Straight chain-like glycols, such as 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, and 1,6-hexanediol Branching glycols, such as 1, 2-propanediol, neopentyl glycol, and 3-methyl-1,5-pentanediol The polycondensation of low-molecular-weight diol components, such as ether system diols, such as a diethylene glycol and triethylene glycol, and dibasic-acid components, such as an adipic acid and a phthalic acid, Or the polyester diols obtained by the ring opening reaction of cyclic-ester compounds, such as lactone moreover, ethylene oxide, propylene oxide, a tetrahydrofuran, etc. -- a polymerization or the polyether diols obtained by copolymerizing -- further The polycarbonate diols and the polybutadiene glycols etc. which carbonate components, such as alkylene carbonate, diaryl carbonate, and dialkyl carbonate, or a phosgene, and said low-molecular-weight diol component are made to react, and are obtained are mentioned.

[0013] As molecular weight of these giant-molecule diol components, the thing of 500 thru/or 4000 can use it suitably. In addition, when using the polyurethane resin of this invention as a binder of printing ink etc., polyester diols and polycarbonate diols can use it suitably from fields, such as an adhesive property with a plastic film, and lamination fitness. Furthermore, when used for a voile retort application, polyester diols can use it suitably. Next, the chain expanding agent used for chain expanding of an urethane prepolymer is explained. First, a radical convertible into an ionicity radical or an ionicity radical and the chain expanding agent which generally contains the carboxyl group or the third class amino group of isolation can be used for intramolecular for aquosity-izing of

polyurethane resin.

[0014] Here, as a chain expanding agent which has the carboxyl group of isolation, it is the compound shown by the following general formula (3),



The aromatic-carboxylic-acid content polyols which the aliphatic-carboxylic-acid content polyols which (R3 in a formula expressing the alkyl group which has the shape of a straight chain and side chain which has a hydrogen atom or 1-8 carbon) or a succinic acid, an adipic acid, etc. and low-grade polyol are made to react, and are obtained, a phthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, or its anhydride and low-grade polyol are made to react, and are obtained can be mentioned.

[0015] Furthermore, as other usable chain expanding agents, aliphatic series polyamine, such as alicycle group polyols, such as aliphatic series polyols, such as a glycerol, 1 and 2, 3-trimethylol propane, and pentaerythritol, 1 and 3, and 5-cyclohexane triol, diethylenetriamine, triethylenetetramine, and tetraethylenepentamine, can be mentioned to independent or it for aliphatic series diamines, such as glycols, such as ethylene glycol and propylene glycol, a hydrazine, ethylenediamine, 1,4-butanediamine, and aminoethylethanolamine.

[0016] Next, a reaction halt agent is explained. As an usable reaction halt agent, monoalcohol, such as alkanolamines, such as alkylamines, such as N, such as n propylamine and n butylamine, and N-G n butylamine, monoethanolamine, and diethanolamine, a methanol, and ethanol, can be mentioned by this invention.

[0017] How to manufacture polyurethane resin is explained using the above organic diisocyanate component, giant-molecule diol component, chain expanding agent, and reaction halt agent. First, an organic-diisocyanate component and a giant-molecule diol component: (1.3-3.0) More preferably, according to both reactivity, determine the necessity of an activity of a solvent or a catalyst, a class, reaction temperature, etc., make it react by the known approach, and compound an urethane prepolymer, after mixing by the mole fraction of (1.5-2.0) 1, 1 and. Subsequently, add, make a solvent, a catalyst, etc. react a chain expanding agent and if needed, a reaction halt agent is made to react further, and manufacture is completed.

[0018] In addition, it does not interfere by the approach of carrying out a reaction halt as the same compound, using a chain expanding agent and a reaction halt agent superfluously, and the approach of adding a chain expanding agent and a reaction halt agent simultaneously, either. The polyurethane resin obtained from the approach of compounding this urethane prepolymer beforehand has structure with each almost uniform molecule, and also there is little dispersion in molecular weight, and it is used suitable for binder resin, adhesives, etc. of ink. Furthermore, although an organic diisocyanate component, a giant-molecule diol component, a chain expanding agent and a reaction halt agent, a catalyst, and a solvent can be prepared collectively and polyurethane resin can also be manufactured, since it becomes difficult to obtain the polyurethane resin which has the uniform molecular structure and molecular weight, an application will be limited.

[0019] the number average molecular weight of the polyurethane resin obtained by the above ingredient and manufacture approach -- 2,000-200,000 -- it is 10,000-100,000 preferably. If a resin coat is deficient in number average molecular weight to elasticity, it will become brittle less than by 2,000 and number average molecular weight exceeds 200,000, dispersibility will fall in the aqueous polyurethane resin dispersion liquid which viscosity became high with the aqueous polyurethane resin solution dissolved in after-mentioned alkali or an after-mentioned acid water solution, and it made underwater [under existence of alkali, an acid water solution, or an emulsifier] distribute.

[0020] Next, how to aquosity-ize the polyurethane resin of this invention is explained. As an approach of making polyurethane resin distributing in the first place underwater under existence of an emulsifier How to carry out chain expanding by the chain expanding agent, and carry out a reaction halt by the reaction halt agent, after distributing underwater the urethane prepolymer which the organic diisocyanate component and the giant-molecule diol component were made to react, and was obtained under existence of an emulsifier, After dissolving this urethane prepolymer in water miscibility solvents, such as an acetone and methyl acetate, carrying out chain expanding by the chain expanding agent and carrying out a reaction halt by the reaction halt agent, it mixes with the water containing an emulsifier and there is the approach of distilling off a solvent.

[0021] non-ion system surface active agents, such as anion system surface active agents, such as higher-alcohol sulfate salts, alkylbenzene sulfonates, and polyoxyethylene alkyl-sulfuric-acid ester salts, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, and a sorbitan derivative, can be mentioned, for example, and independent as an emulsifier used by this approach, -- or it can be mixed and used. In addition, in spite of have the carboxyl group or the third class amino group of isolation and not having it in the intramolecular of polyurethane resin, polyurethane resin can be made to distribute underwater according to this approach.

[0022] Moreover, the approach using the amount diol component of giant molecules or chain expanding agent which dissolves or distributes [second] polyurethane resin in an alkali water solution and which has the carboxyl group of isolation as an approach can be used. On the other hand, as an alkali compound used as a water solution, ammonia, an organic amine, an alkali-metal hydroxide, etc. can be mentioned, and, specifically, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. are mentioned as an organic amine as alkanolamines, such as alkylamines, such as diethylamine, triethylamine, and ethylenediamine, monoethanolamine, ethyl ethanolamine, and diethyl ethanolamine, and an alkali-metal hydroxide. Also in it, in order to raise drying, what volatilizes easily by ordinary temperature or slight warming is desirable.

[0023] Furthermore, the approach using the amount diol component of giant molecules and/or chain expanding agent which make an acid water solution third dissolve or distribute polyurethane resin and which have the third class amino group as an approach can be used. On the other hand, as an acid used as a water solution, inorganic [, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, and an acetic acid,] and an organic acid can be mentioned. The range of 0.08 - 1.8 millimol / g is suitable for the concentration of a radical convertible into an ionicity radical required for aquosity-izing, or an ionicity radical here. Since the polyurethane resin obtained becomes difficult [it / to maintain a stable self-emulsification condition by the drainage system] only by neutralization, and the resin coat obtained when high becomes hard too much and it becomes impossible for a radical convertible into an ionicity radical or an ionicity radical to acquire good coat physical properties when the concentration is low, a content is adjusted and used for it according to an application and a requirement.

[0024] Next, the hydrazine derivative used by this invention is a compound which has two or more hydrazine residue in a molecule, and the dihydrazide compound of the ARUKI range hydrazine shown by the following general formula (4) or a saturation aliphatic series dibasic acid, and a partial saturation dibasic acid etc. can be used for it.

$H_2N-NH-X-NH-NH_2$ General formula (4)

X expresses among a formula the residue of the alkylene group which has 1-8 carbon, the saturation which has 1-10 carbon, or a partial saturation dibasic acid.

[0025] As an ARUKI range hydrazine, a MECHIRENJI hydrazine, an ECHIRENJI hydrazine, a PUROPI range hydrazine, a BUCHIRENJI hydrazine, etc. can specifically be mentioned. Moreover, as a dihydrazide compound of a saturation aliphatic series dibasic acid, oxalic acid dihydrazide, malonic-acid dihydrazide, succinic-acid dihydrazide, glutaric-acid dihydrazide, adipic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, etc. can specifically be mentioned, and phthalic-acid dihydrazide, fumaric-acid dihydrazide, itaconic-acid dihydrazide, etc. can specifically be further mentioned as a dihydrazide compound of a partial saturation dibasic acid.

[0026] In addition, if the content of the hydrazine derivative in the room-temperature-setting nature

aquosity polyurethane resin constituent of this invention is an amount from which hydrazine residue becomes 0.05Eq or more to 1Eq of carbonyl groups of aquosity polyurethane resin, it can fully have the engine performance made into the object of this invention. If the amount of hydrazine residue furthermore exceeds 1Eq, a bridge formation component with the plastic film used as a base material with bridge formation with polyurethane resin will also increase, and a good result will be obtained by the adhesive property etc. In addition, when disadvantage arises in respect of a water resisting property by having many hydrophilic parts in the intramolecular of polyurethane resin etc., in consideration of the effect of an unreacted hydrazine derivative, it considers as the hydrazine derivative content which makes preferably 5 or less equivalent weight of hydrazine residue 3Eq or less.

[0027] Next, the application of the room-temperature-setting nature aquosity polyurethane resin constituent of this invention is explained. First, it can use as adhesives as it is, and also the room-temperature-setting nature aquosity polyurethane resin constituent of this invention can distribute a pigment etc., and can be used as a coating or an aquosity printing ink constituent. Here, as a pigment, the inorganic pigment, organic pigment, and extender which are generally used in printing ink, coatings, etc. can be used. In addition, as amount of the pigment used, 5 - 60% of the weight of the range is optimum dose to an ink constituent.

[0028] In addition, it is more desirable to contain meltable resin in the acid or the alkali water solution from a viewpoint of making pigment dispersibility of a coating or printing ink good, as aquosity polyurethane resin specified by this invention. 5 - 30% of the weight of the range of the amount of the aquosity polyurethane resin used is optimum dose among a coating or an ink constituent as resin solid content here. Furthermore, in order to raise an adhesive property, a water resisting property, etc. of a system, an epoxy resin is made to contain as a cross linking agent, and a tougher resin coat can be obtained. Here, although there will be especially no limit as an usable epoxy resin if the distribution to underwater is possible, a bisphenol-epichlorohydrin mold epoxy resin, an annular aliphatic series epoxy resin, a novolak mold epoxy resin, epoxy olefine resin, a polyol-glycidyl mold epoxy resin, epoxidized soybean oil, a silane epoxy resin, etc. can be mentioned.

[0029] In addition, about what does not carry out self-emulsification by the drainage system among these epoxy resins, the thing which made forcible emulsification carry out underwater using an emulsifier can be added. Moreover, as polyurethane resin specified by this invention, the polyurethane resin which has in intramolecular the carboxyl group of isolation coupled directly with the ring can use it more suitably from a reactant field with an epoxy resin. the weight of the aquosity polyurethane resin and the epoxy resin which are specified by this invention here -- a mixing ratio -- a rate -- 99:1-50:50 -- it is 95:5-60:40 preferably. Furthermore, other various aquosity resin, for example, cellulosic resin, acrylic resin, polyester resin, styrene-maleic-acid system resin, ethylene-acrylic-acid system resin, etc. can also be added for the purpose of improvement in alterity ability.

[0030] In addition, it is arbitrary to also make various additives, such as water miscibility solvents, such as lower alcohol, such as a methanol, ethanol, isopropanol, and methoxy propanol, or low-grade alkoxy propanol, and a blocking-proof agent, a defoaming agent, cross linking agents other than an epoxy resin, and antistat, contain if needed. A known coater and a printing machine are used for the coating, aquosity printing ink, and adhesives which are obtained from the above configuration, and coating and printing are possible for them by the spray, brush coating, etc. Although an example explains concretely hereafter, the invention in this application is not limited to this. In addition, especially, the section in an example etc. and % express weight section and weight %, as long as there is no definition.

[0031] After carrying out churning mixing at 55-60 degrees C, teaching the cyclohexanone 98 section and the 40% formaldehyde water-solution 135 section, and introducing nitrogen gas, the sodium-hydroxide water-solution 22 section was gradually dropped at the 4 opening flask equipped with example of ketone resin manufacture 1 agitator, a cooling pipe, and nitrogen gas installation tubing 10%, and it was made to react to it at 75-80 degrees C for 2 hours. After the acetic-acid water

solution neutralized this reactant 20%, the pitch was dissolved in the xylene and it dissociated with water. Subsequently, the xylene was distilled off in reduced pressure drying and the ketone resin 1 of a hydroxyl value 270 was obtained.

According to combination of the table 1 of the example 2 of ketone resin manufacture - 5 following, ketone resin 2-5 was obtained by the same actuation as the example 1 of manufacture, respectively except having changed the loadings and the cyclohexanone of a formaldehyde water solution into the acetophenone 40%.

[0032]

[A table 1]

表1

樹脂No.	ケトン樹脂製造例 (部)				
	1	2	3	4	5
シクロヘキサノン	98	98	98	98	—
アセトフェノン	—	—	—	—	120
40%ホルムアルデヒド水溶液	106	104	86.3	83.6	112
水酸基価	270	250	50	16	270

[0033] In the 4 opening flask equipped with example of aqueosity polyurethane resin manufacture 1 agitator, a cooling pipe, and nitrogen gas installation tubing As a giant-molecule diol component, the Pori (butylene horse mackerel peat) diol 300 section of a mean molecular weight 1000, Ketone resin 1 is prepared for the isophorone diisocyanate 139.6 section as the six sections and an isocyanate component. It is made to react at 100-105 degrees C for 6 hours, introducing nitrogen gas, and next, the dimethylol-propionic-acid 21.1 section was added as a chain expanding agent, and it was made to react at 100-105 degrees C for 5 hours. After cooling, after adding the triethylamine 16.0 section as the isopropyl alcohol 338 section, the water 788 section, and a neutralizer and agitating to homogeneity, the n butylamine 4.7 section was added as the aminoethylethanolamine 13.1 section and a reaction halt agent as a chain expanding agent, it agitated at 30 degrees C for 1 hour, and aqueosity polyurethane resin No.1 was obtained. Except having changed each ingredient of the examples 2-6 of aqueosity polyurethane resin manufacture, and 8-10 polyurethane resin into combination of a table 2, it is the same actuation as the example 1 of aqueosity polyurethane resin manufacture, and aqueosity polyurethane resin No.2-6, and 8-10 were obtained.

[0034] It was made to react at 100-105 degrees C for 6 hours, teaching the six sections and the isophorone diisocyanate 73.0 section to the 4 opening flask equipped with example of polyurethane resin manufacture 7 emulsifier, a cooling pipe, and nitrogen gas installation tubing for the polypropylene-glycol 300 section of average molecular weight 2000, and ketone resin 1, and introducing nitrogen gas into it. After cooling, after adding the acetone 200 section and dissolving, the mixed solution of the polyethylene oxide octyl phenyl ether (molecular weight 600) 20.0 section and the water 566 section was added, and the reactant was distributed. The mixed liquor of the isopropyl alcohol 338 section and the aminoethylethanolamine 13.7 section was added, it agitated for 10 minutes at 30 degrees C, the n butylamine 4.8 section was added further, it agitated

at 30 more degrees C for 1 hour, the acetone was distilled off, and aqueosity polyurethane resin No. 7 were obtained. The ionicity radical in the examples 1-10 of polyurethane resin manufacture is a carboxyl group.

[0035]

[A table 2]

表2

		水性ポリウレタン樹脂反応材料組成 (部)									
水性ポリウレタン樹脂No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ジオール成分	ケトン樹脂 No.	1	2	3	4	5	1	1	1	—	1
	含有量	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	3.0	—	1.0
	PBA-1000	300	300	300	300	300	300	—	300	300	300
	PPG-2000	—	—	—	—	—	—	300	—	—	—
	1,4-butanediol	—	—	—	—	—	9.9	—	—	—	—
イソシアネート成分	IPDI	139.6	139.1	133.2	133.1	139.6	39.6	73.0	136.2	133.8	133.8
乳化剤	PEOPE	—	—	—	—	—	—	20.0	—	—	—
鎖伸長剤	DMPA	21.1	21.1	20.1	20.1	21.1	10.5	—	20.7	20.1	20.1
	AEA	13.1	13.1	12.5	12.5	13.1	—	13.7	12.7	12.5	12.5
反応停止剤	アミノアルコール/酸	—	—	—	—	—	14.1	—	—	—	—
	n-ブチルアミン	4.7	4.7	4.4	4.4	4.7	10.1	4.8	4.5	4.4	4.4
中和剤	TEA	16.0	16.0	15.2	15.2	16.0	—	—	15.6	15.2	15.2
	NaOH	—	—	—	—	—	7.6	—	—	—	—
有機溶剤	IPA	338	338	329	329	338	245	291	325	314	314
水		778	778	767	767	778	607	680	755	733	733
イオン性基濃度 (meq/g)		0.33	0.33	0.31	0.31	0.33	0.49	—	0.32	0.32	0.32

PBA-1000 : ポリブチレンアジベートジオール (Mw1000) PPG-2000 : ポリプロピレングリコール (Mw2000)

IPDI : イソホロンジイソシアネート EOOPE : エチレンオキシドオクチルフェルエーテル

DMPA : ジメチロールプロピオン酸 EEA : アミノエチルエタノールアミン TEA : トリエチルアミン

IPA : イソプロパノール

[0036] As combination of manufacture of examples 1-11 and the examples 1-3 of a comparison, and the table 3 of the assessment following, solvent resistance and a waterproof trial were performed for the aqueosity polyurethane resin constituent of the examples 1-11 acquired by carrying out churning mixing of aqueosity polyurethane resin and the hydrazine derivative, and the examples 1-3 of a comparison on the biaxial drawing polypropylene film (Toyobo Co., Ltd., P-2161, 30 micrometers) after spreading and desiccation by 120 lines / inch hand PURU fur, and the assessment was shown in a table 3.

[0037] Solvent resistance was evaluated from the count (count of rubbing) which ground the coating side against the cotton swab into which the test-method solvent-resistance methyl ethyl ketone was infiltrated, and was ground until the coating side was dissolved in the solvent.

A: C in which a coating side is dissolved for the count of B: rubbing in which a coating side is not dissolved for the count of rubbing at least 7 times by 3 - 7 times : [0038] in which a coating side is dissolved for the count of rubbing by 1 - 2 times from the condition of a coating side when wanting-to make it carrying out, equipping with cloth, and rubbing 100 times by the 200g load at which water is sunk into the arm section using a waterproof Gakushin-type antifriction testing machine -- since -- the water resisting property was evaluated.

A: C as which a muscle-like blemish is regarded in B: coating side where change is not seen in a coating side : [0039] as which exfoliation of a coat is regarded over the whole coating side

[A table 3]

表3

		実 施 例											比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
水性ポリウレタ ン樹脂	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	—	10	1
	含有量 (部)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	アジピン酸ジヒドラジド (部)	2.6	2.6	2.9	2.9	2.2	3.4	2.9	1.3	0.2	5.1	7.7	—	0.9	0.05
試験結果	耐溶剤性	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	C	C	C
	耐水性	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	B	C	C	C

[0040]

[Effect of the Invention] If the adhesive property over the plastics of an aqueosity printing ink constituent becomes high, a coat will stop being able to separate from a film easily. On the other hand, if that adhesive property becomes low, this inclination will appear notably by the system in which a coat becomes easy to separate from a film and contained especially moisture. If resin with still better room-temperature-setting nature is used, even if it will not especially heat-treat heating etc., according to bridge formation between molecules, coat cohesive force improves by leaps and bounds, and solvent resistance also becomes good with a water resisting property. The polyurethane resin constituent of the invention in this application is a room-temperature-setting nature aqueosity polyurethane resin constituent also with the good adhesive property on the front face of plastics with which it was proved that it excelled in a water resisting property and solvent resistance, therefore had high room-temperature-setting nature, though it is an aqueosity type as the example showed concretely.

[Translation done.]

Translation of relevant portions of the prior art document

Japanese patent publication Kokai No.10-060258

Date of publication: March 3, 1998

Paragraphs 0004, 0012, 0013, 0017, 0032, 0034 and 0035

[0004]

[Problem to Be Solved by the Invention]

Then, the object of this invention is to provide a cold-curable aqueous polyurethane resin composition which excels in water resistance and solvent resistance in spite of being an aqueous type, has good adhesion to the surface of a plastic and is useful as a binder of various coating agents such as adhesives, coating materials and printing inks.

[0012] Furthermore, other high-molecular weight diols which can be used together include polyester diols obtained by the polycondensation of a low-molecular weight diol component including a linear glycol such as 1,3-propanediol, 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol, a branched glycol such as 1,2-propanediol, neopentyl glycol and 3-methyl-1,5-pentanediol and an ether diol such as diethylene glycol and triethylene glycol with a dibasic acid component such as adipic acid and phthalic acid or by ring-opening reaction of a cyclic ester compound such as a lactone; polyether diols obtained by polymerization or copolymerization of ethylene oxide, propylene oxide or tetrahydrofuran; furthermore, polycarbonate diols obtained by the reaction of a carbonate component such as an alkylene carbonate, diallyl carbonate, a dialkyl carbonate or phosgene with the above described low-molecular weight diol; and polybutadiene glycols.

[0013] The molecular weight of these high-molecular weight diol components which are suitably used is 500 to 4,000. Further, when the polyurethane resin of this invention is used as a binder for printing inks or the like, the polyester diols

and polycarbonate diols are suitably used from the standpoint of adhesion to films and laminating properties. Furthermore, when the polyurethane resin of this invention is used in the application of boiling/retorting, the polyester diols are suitably used. Next, the chain extender which is used in the chain extension of a urethane prepolymer will be explained. First, in order to render the polyurethane resin aqueous, a chain extender having an ionic group or a group which can be converted into an ionic group, generally, a free carboxyl group or a tertiary amino group can be used.

[0017] With the use of the above described organic diisocyanate component, high-molecular weight diol component, chain extender and reaction terminating agent, the process for producing a polyurethane resin will now be explained. First, the organic diisocyanate component and the high-molecular diol component are mixed at a molar ratio of (1.3 to 3.0):1, preferably (1.5 to 2.0):1, and thereafter, whether or not a solvent and a catalyst are used, their types, the reaction temperature and the like are determined depending on the reactivity of these two components and these components are allowed to react by the conventional method to synthesize a urethane prepolymer. Next, the chain extender and, if necessary or required, a solvent, a catalyst and the like are added to react with the urethane prepolymer, and furthermore a reaction terminator is reacted to complete the production.

[0032]

Table 1

	Ketone Resin Preparation Example (parts)				
Resin No.	1	2	3	4	5
Cyclohexanone	98	98	98	98	-
Acetophenone	-	-	-	-	120
40% Formaldehyde Aqueous Solution	106	104	86.3	83.6	112
Hydroxyl Number	270	250	50	15	270

[0034] Polyurethane Resin Preparation Example 7

In a four-necked flask equipped with an emulsifying machine, a cooling tube, and a nitrogen gas introducing tube, 300 parts (by weight) of polypropylene glycol having an average molecular weight of 2,000, six parts of a ketone resin and 73.0 parts of isophorone diisocyanate were charged and allowed to react at 100 to 105°C for six hours while introducing a nitrogen gas therewith. After cooling, 200 parts of acetone were added to the resulting reaction product to dissolve it, and then a mixed solution of 20.0 parts of polyethylene oxide octylphenyl ether (molecular weight 600) and 566 parts of water was added to the obtained reaction solution to disperse a reaction product. To the resulting dispersion, a mixed fluid of 338 parts of isopropyl alcohol and 13.7 parts of aminoethylethanolamine was added and further stirred at 30°C for 10 minutes, and 4.8 parts of n-butylamine were further added thereto and the resulting reaction solution was further stirred at 30°C for one hour, and thereafter acetone was distilled off to obtain an aqueous polyurethane No.7. The ionic group in Polyurethane Resin Preparation Examples No.1 to No. 10 was a carboxyl group.

[0035]

Table 2

		Aqueous Polyurethane Resin Reaction				
		Material Composition (parts)				
Aqueous Polyurethane Resin No.		1	2	3	4	5
Diol Component	Ketone Resin No.	1	2	3	4	5
	Content	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	PBA-1000	300	300	300	300	300
	PPG-2000	-	-	-	-	-
		1,4-Butanediol	-	-	-	-
Isocyanate Component	IPDI	139.6	139.1	133.2	133.1	139.6
Emulsifying Agent	PEOPE	-	-	-	-	-
Chain Extender	DMPA	21.1	21.1	20.1	20.1	21.1
	AEEA	13.1	13.1	12.5	12.5	13.1
Reaction Terminating Agent	Aminoethanesulfonic acid	-	-	-	-	-
	n-Butylamine	4.7	4.7	4.4	4.4	4.7
Neutralizing Agent	TEA	16.0	16.0	15.2	15.2	16.0
	NaOH	-	-	-	-	-
Organic Solvent	IPA	338	338	329	329	338
Water		778	778	767	767	778
Ionic Group Concentration (meq/g)		0.33	0.33	0.31	0.31	0.33

Table 2 (-continued)

		Aqueous Polyurethane Resin Reaction Material Composition (parts)				
Aqueous Polyurethane Resin No.		6	7	8	9	10
Diol Component	Ketone Resin No.	1	1	1	-	1
	Content	6.0	6.0	8.0	-	1.0
	PBA-1000	300	-	300	300	300
	PPG-2000	-	300	-	-	-
	1,4-Butanediol	9.9	-	-	-	-
Isocyanate Component	IPDI	39.6	73.0	136.2	133.8	133.8
Emulsifying Agent	PEOPE	-	20.0	-	-	-
Chain Extender	DMPA	10.5	-	20.7	20.1	20.1
	AEEA	-	13.7	12.7	12.5	12.5
Reaction Terminating Agent	Aminoethanesulfonic acid	14.1	-	-	-	-
	n-Butylamine	10.1	4.8	4.5	4.4	4.4
Neutralizing Agent	TEA	-	-	15.6	15.2	15.2
	NaOH	7.6	-	-	-	-
Organic Solvent	IPA	245	291	325	314	314
Water		607	680	755	733	733
Ionic Group Concentration (meq/g)		0.49	-	0.32	0.32	0.32

PBA-1000: Polybutylene adipate diol (Mw 1000)

PG-2000: Polypropylene glycol (Mw 2000)

IPDI: Isophorone diisocyanate EOOPE: Ethylene oxide octylphenol ether

DMPA: Dimethylolpropionic acid EEA: Aminoethylethanolamine

TEA: Triethylamine IPA: Isopropanol